

518,197

Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 03/106338 A1

(51)国際特許分類7:

C01B 33/035

(21)国際出願番号:

PCT/JP03/07657

(22)国際出願日:

2003年6月17日 (17.06.2003)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2002-176653 2002年6月18日 (18.06.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 中村 靖夫 (NAKAMURA,Yasuo) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 若松智 (WAKAMATSU,Satoru) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(74)代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI,Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

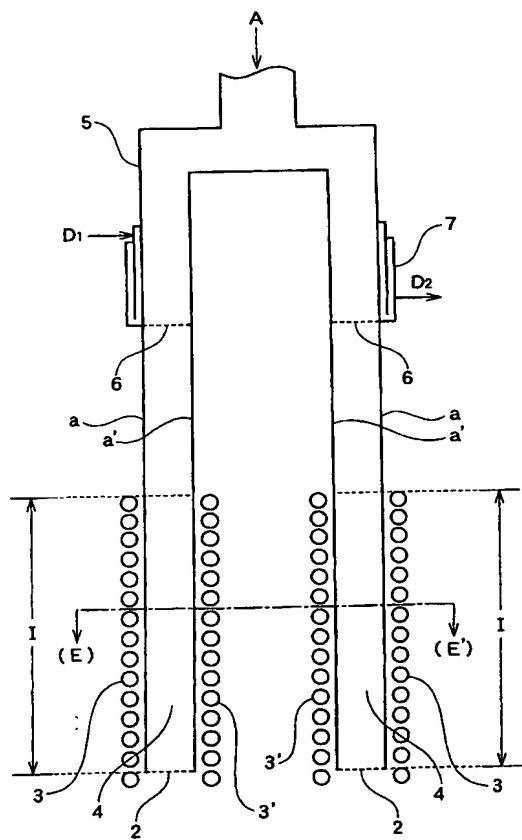
(81)指定国(国内): AU, CA, CN, DE, GB, JP, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[締葉有]

(54) Title: REACTION APPARATUS FOR PRODUCING SILICON

(54)発明の名称: シリコン製造用反応装置



(57) Abstract: A reaction apparatus for producing silicon has a reaction container that forms space surrounded by a vertically extending wall and heating means capable of heating at least part of a surface of the wall including the lower part of the wall that faces the space to a temperature higher than the melting point of silicon. Raw material gas for silicon separation is circulated from the upper part to the lower part of the space of the reaction container. Because the space of the reaction container has a slit shape as seen in a transverse cross-section, reduction in raw material gas reaction rate and forming of a by-product are improved, and productivity is improved remarkably.

(57) 要約: 上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した反応容器と、該壁の下端部を含む少なくとも一部分の上記空間に面する表面をシリコンの融点以上に加熱することが可能な加熱手段とを有し、上記反応容器の空間の上部より下部に向けてシリコン析出用原料ガスを流通させるようにしたシリコン製造用反応装置において、上記反応容器の空間が、横断面視でスリット形状を成すことにより、該装置をスケールアップした際に課題となる原料ガスの反応率の低下、および副生成物の生成を改善し、生産効率を大幅に改善したシリコン製造用反応装置に関する。

WO 03/106338 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## シリコン製造用反応装置

## 技術分野

5 本発明は、シリコン製造用の新規な反応装置に関する。詳しくは、シリコンを長期間連続して工業的に製造する際に、原料ガスの反応率を高めることができ、かつ、副生成物の生成を抑制することによって、シリコンの収率を高く維持し、生産効率を向上させることのできるシリコン製造用反応装置に関する。

## 10 背景技術

従来、半導体或いは太陽光発電用電池の原料として使用されるシリコンを製造する方法は種々知られており、そのうちのいくつかは既に工業的に実施されている。

例えはその一つはシーメンス法と呼ばれる方法であり、通電によりシリコン15 の析出温度に加熱したシリコン棒をベルジャー内部に配置し、ここにトリクロロシラン ( $\text{SiHCl}_3$ 、以下TCSという) やモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を、水素等の還元性ガスと共に接触させてシリコンを析出させる方法である。

この方法は高純度なシリコンが得られることが特徴であり、最も一般的な方法として実施されているが、析出がバッチ式であるため、種となるシリコン棒20 の設置、シリコン棒の通電加熱、析出、冷却、取り出し、ベルジャーの洗浄、等の極めて煩雑な手順を行わなければならないという問題点がある。

上記問題に対して、特開2002-29726号公報には、長期間に亘ってシリコンを連続して安定に製造できる反応装置として、シリコンの融点以上に加熱可能である筒状容器内に、シリコン析出用原料ガスを供給するとともに、25 この筒状容器を加熱してシリコンを析出せしめ、析出したシリコンを筒状容器の下端より連続的に溶融して落下せしめて回収するシリコン製造用の反応装置が提案されている。

上記反応装置は従来のシーメンス法の種々の問題点を解決し、連続的にシリコンを製造することが可能な極めて優れた装置である。しかしながら、年間数

百トン以上の工業的規模でシリコンを生産するために、特開2002-29726号公報の実施例に示された円筒形状等の反応容器をそのままの形状でスケールアップした場合には、原料ガスの反応率が低下する。また、シリコンの微粉、シラン化合物の低分子量ポリマー等の副生成物が生成し易くなり、シリコ 5 ソンの収率も低下する傾向にあり、改善が望まれていた。

### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、前記装置において、上記課題の原因が、筒状容器内面の横断面視の形状に起因すると 10 いう知見を得た。即ち、筒状容器の内面が横断面視で、単純な円状、正多角形状等である反応装置をスケールアップすると、筒状容器の加熱された内面から大きく離れた空間が存在し、原料ガスの反応率の低下、副生成物が生成し易くなる等の問題が生じる。かかる知見に基づき、検討を重ねた結果、上下方向に延在する壁と、該壁によって囲まれた空間とからなる反応容器において、上記 15 反応容器の空間が、横断面視でスリット形状を成すことにより、該壁の空間に面する表面から大きく離れた空間を少なくし、つまり、シリコンの析出が可能な壁の表面と、原料ガスが該壁の表面と接触しにくい空間との距離を短くし、前記課題が全て解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した反応 20 容器と、該壁の下端部を含む少なくとも一部分の上記空間に面する表面をシリコンの融点以上に加熱することが可能な加熱手段とを有し、上記反応容器の空間の上部より下部に向けてシリコン析出用原料ガスを流通させるようにしたシリコン製造用反応装置において、上記反応容器の空間が、横断面視でスリット形状を成していることを特徴とするシリコン製造用反応装置である。

25

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略図であって、該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図2は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略

図であって、該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図3は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略図であって、該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図4は、本発明のシリコン製造用反応装置の代表的な実用態様を示す概略図  
5 であって、該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図5は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

図6は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

10 図7は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

図8は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

15 図9は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

1 ；反応容器

2 ；開口部

3 ；加熱手段

3' ；加熱手段

20 4 ；空間

5 ；原料ガス供給管

6 ；原料ガス吹き出し口

7 ；冷却手段

8 ；シールガス供給管

25 9 ；排ガス排出管

10 ；密閉容器

11 ；シールガス供給管

12 ；冷却ガス供給管

13 ；冷却ジャケット

- 1 4 ; 密閉容器の冷却空間  
1 5 ; シリコン  
1 6 ; 仕切り板  
1 7 ; シリコン取出口  
5 A ; シリコン析出用原料ガス  
C ; シールガス  
I ; 反応部  
a ; 壁  
a' ; 壁

10

#### 本発明の具体的な説明

以下、本発明をその代表的な実施形態を示す添付図面に従って説明するが、本発明はこれらの添付図面に一概に限定されるものではない。

図1～図3は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略図であり、図4は、本発明のシリコン製造用反応装置の代表的な実用態様を示す概略図である（図1～図3、図4とも該反応装置を縦断面視したときの図である）。また、図5～図9は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を、横断面視したときの代表的な形状の図面である。例えば、図1、図3に示されているシリコン製造用反応装置において、(E)－(E')面にて切断した場合の形状が、図7、図8、図9等で示され、同様に図2において、(E)－(E')面にて切断した場合の形状が、図6で示される。

本発明のシリコン製造用反応装置を、図1を例に説明する。本発明のシリコン製造用反応装置は、反応容器1を構成する上下方向に延在する壁aにより囲まれた空間4にシリコン析出用原料ガスA（以下「原料ガス」と記載することがある）を流通させ、壁aの空間4に面する加熱された表面でシリコンを析出・溶融せしめ、下端の開口部2よりこれを落下せしめる構造を有する。

本発明のシリコン製造用反応装置において、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すことが重要である。

即ち、本発明のシリコン製造用反応装置は、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すことにより、壁aの空間4に面する加熱された表面から大きく離れた空間を少なくする。つまり、上記壁aの表面と、原料ガスが上記壁aの表面と接触しにくい空間との距離を短くし、原料ガスの反応率を高め、かつ、副生成物の発生を抑制し、シリコンの生産効率を大幅に向上することができる。

本発明において、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すことによる効果を、原料ガスが接触可能な部分の表面積が同一であって、反応容器1の空間4が、横断面視で幅(SD)と長さ(LD)が等しいもの、例えば、円状、正多角形状等のものと比較すると、該反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状のものは、壁aの空間4に面する加熱された表面から大きく離れた空間が少なくなるため、原料ガスが該壁の表面に接触する確率を高くすることができ、原料ガスの反応率を高めることができる。更に、原料ガスを上記壁aの表面に接触し易くした結果、上記空間4の原料ガスの温度を全体的に、十分に高くすることができ、副生成物が生成し易い温度領域を狭めることができとなり、シリコンの収率も高めることができる。

ここで原料ガスの反応率とは、反応容器1の空間4に供給した原料ガスが、該空間4から排出されるまでの間に何らかの物質に転化した割合で定義される。またシリコンの収率とは、上記の反応して何らかの物質に転化した原料ガスのうち、シリコンへ転化したものの割合で定義される。

また、同一のガス供給量で反応を実施する場合、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すものは、原料ガスの流速が速まり、該空間4内に原料ガスが滞在する時間が短くなるが、後述する原料ガスの滞在時間内においては、原料ガスの滞在時間が短くなても、原料ガスの反応率が低下しない。これは即ち、本発明のシリコン製造用反応装置においては、従来のシーメンス法と比較して、高い析出表面温度でシリコンの析出を実施することができ、かつ、原料ガスも十分に昇温されて活性化されるため、原料ガスが、壁aの空間4に面する加熱された表面と接触した際に、極めて短時間でシリコンへ転化する効果が發揮されるためであると考えられる。

本発明において、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視でスリット形状を成すことによる効果を、同一容積であって、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視で幅 (S D) と長さ (L D) が等しいもの、例えば、正多角形状、円状等のものと比較すると、同一のガス供給量で反応を実施する場合には、原料ガスが該空間 4  
5 内に滞在する時間は同じになるが、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視でスリット形状のものは、ガス供給量あたりのシリコンの析出が可能な部分の表面積を大きくすることができるため、原料ガスの反応率を高めることができ、同一規模の反応装置でも効率良く生産性を向上させることができる。

また、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視でスリット形状を成しているものを  
10 スケールアップすることにより、上述した効果に加え、壁 a の空間 4 に面する加熱された表面の上下両端部での輻射熱損失を効果的に防止し、加熱エネルギーを大幅に節減しうる効果も得ることができる。すなわち、本発明のシリコン製造用反応装置を用いると、壁 a の空間 4 に面する加熱された表面を互いに近接させて開口部の面積を小さくすることができる。そのため、外部への輻射  
15 損失が大幅に低減すると共に該表面の上下両端部の温度低下も効果的に抑制し、少ない加熱エネルギーで反応部の均質な温度分布を得ることができる。この効果は、輻射エネルギーが大きくなる 1000°C 以上の高温条件で実施する本発明の実施においては特に有効である。

本発明において、上記スリット形状は、スリットが扁平形状のもの、スリット  
20 が周方向に連続した環状のものを含む。また、上記スリット形状の幅は、長手方向に対して一定であってもよいし、変化してもよいし、それらの組み合わせであってもよい。スリット形状の幅が一定のものを例示すると、図 6 に示すような環状のもの、図 9 に示すような直方体状のもの、図示はしていないが、直方体が湾曲した C 字型のもの等が挙げられる。スリット形状の幅が変化する  
25 ものを例示すると、図 7 に示すような橢円状のもの、図示はしていないが、菱形状のもの、三角形状のもの等が挙げられる。さらにそれらの組み合わせとして、図 8 に示すような直方体の四隅が円弧状のもの等が挙げられる。これら以外のものとしては、スリット形状が、図 5 に示すような直方体を組み合わせたコの字型のもの、図示はしていないが、L 字型、T 字型、十字型、星型のもの

等、その他、曲線的な形状のもの、波状のもの等をあげることができる。

また、上記スリット形状の幅（SD）、長さ（LD）の決定例を図5～図9に示す。スリットの長さ（LD）は、一般にスリット内の長手方向の最長距離を示す。一方、スリットの幅（SD）は、スリットの長さ（LD）よりも短い

5 関係にあり、スリット形状において幅が一定である場合には、幅（SD）は壁と壁との間の距離を示す。また、長手方向に対して幅（SD）が変化する形状の場合には、幅（SD）は、長手方向を示す直線（LD線）に対するスリット内の垂線の最大長さとして定義される。一方、スリット形状が、屈曲または湾曲している場合には、対向する壁同士の最短距離を示す線分の中点を結ぶこと

10 で定義される直線または曲線の長さをLDとする。

たとえば、図5では、幅（SD）は、壁と壁との間の距離であり、長さ（LD）は、対向する壁の中間を通るコの字型の線の長さである。また、図示はしていないが、T字型の場合も、幅（SD）は、壁と壁との間の距離であり、長さ（LD）は、対向する壁の中間を通るT字型の線の長さであり、十字型の場合も同様である。

図6では、幅（SD）は、内側の壁a' と外側の壁aとの距離であり、長さ（LD）は、内側の壁a' と外側の壁aとの中間を通る円の円周である。

図8では、幅（SD）は、LD線に対するスリット内の垂線の最大長であり、長さ（LD）は、長手方向の最長距離である。

20 図9では、幅（SD）は、壁と壁との間の距離であり、長さ（LD）は、長手方向の最長距離である。

また、図7に示すように反応容器の横断面視形状が橍円状である場合には、幅（SD）は短径を示し、長さ（LD）は長径を示す。

さらに、図示はしていないが、菱形の場合は、幅（SD）は、最短対角線長であり、長さ（LD）は最長対角線長である。また三角形の場合は、長さ（LD）は最長辺であり、幅（SD）は最長辺と対角との距離である。

本発明のシリコン製造用反応装置において、上記スリット形状の幅（SD）に対する長さ（LD）の比（LD／SD）は、1.5以上であることが好ましい。LD／SDの比が1.5未満の場合は、原料ガスの反応率の改良効果が顕

著に発揮されない傾向にある。一方、LD／SDの上限は、特に制限されるものではないが、反応装置の製作上、 $LD/SD = 1000$ 以下であることが好ましい。尚、上記スリット形状は、上記効果と反応装置の製作を勘案するとLD／SDは、2～400が好ましく、更に3～300であることが好ましい。

5 また、上記スリット形状の幅（SD）は、0.1m以下であることが好ましい。SDが0.1mを超える場合は、原料ガスの反応率の改良効果が顕著に発揮されない傾向にある。一方、SDの下限は、特に制限されるものではないが、反応装置の製作上、SDが0.005m以上であることが好ましい。上記効果と反応装置の製作を勘案するとSDは0.01～0.08mが好ましく、更に0.01～0.06mであることが好ましい。

10 上記スリット形状のLD、およびSDの関係において、シリコンを工業的に生産するためには、該スリット形状の長さ（LD）は、0.15m以上であることが好ましい。一方、LDの上限は、特に制限されるものではないが、反応装置の製作上、LDが5m以下であることが好ましい。すなわち、シリコンの15 生産量と反応装置の製作を勘案するとLDは0.16～4mが好ましく、更に0.18～3mであることが好ましい。

15 本発明のシリコン製造用反応装置において、反応容器1の空間4の縦断面視における形状は、特に制限されるものではないが、製作を容易にするために、図1～図3に示すような直胴状にすることもできるし、開口部2に向かって徐々に径が減少するように絞り部を形成した態様等をとることができる。

20 また、反応容器1の空間4の下端における開口部2は、その周縁が水平となるように構成する態様でも問題なく粒子状のシリコンを得るが、周縁が傾斜するように構成する態様、周縁を波状に構成する態様とすることもできる。

25 更に、上述した開口部2の周縁の形状において、シリコンを融液として回収する場合は、溶融シリコンが壁aより落下する時の液切れを良くするため、先端部に向かって肉厚が次第に薄くなる刃物状にすることがより好ましい態様である。

本発明のシリコン製造用反応装置において、上記スリット形状のLD／SDの比、SD、LD値は、反応容器1の空間4が縦断面視で、上述の通り、変化

する態様をとる場合、原料ガスが壁 a の空間 4 に面する表面と接触してシリコンの析出が可能な領域（以下「反応部 I」と記載することがある）における平均値で示すものである。即ち、スリット形状の LD／SD の比、SD、LD 値は、図 1～図 3 の反応部 I の最上部から最下端部の空間 4 における平均値で示すものである。尚、図 1～図 2 に示す通り、原料ガス吹き出し口 6 の位置が、加熱手段 3 の最上部の位置よりも上方にある場合には、反応部 I の最上部の位置は、加熱手段 3 の最上部の位置と同じものとする。また、図 3 に示す通り、原料ガス吹き出し口 6 の位置が、加熱手段 3 の最上部の位置と同じ位置、または下方にある場合には、反応部 I の最上部の位置は、原料ガス吹き出し口 6 の位置と同じものとする。

本発明のシリコン製造用反応装置は、反応容器 1 における上下方向に延在する壁 a が、空間 4 に面する表面において、下端部を含む少なくとも一部分の表面をシリコンの融点以上に加熱することが重要である。上記壁 a の空間 4 に面する表面において、シリコンの融点以上に加熱する範囲は、下端部が含まれれば、特に制限されるものではなく、原料ガスの供給量、速度等を考慮して適宜決定してやればよいが、シリコンが析出する壁の表面全体（反応部 I）をシリコンの融点以上に加熱できるように対応にしてやればよい。そのためには、上記シリコンの融点以上に加熱する範囲が、上下方向に延在する壁 a の全長に対して、下端部から 90% 以下、好ましくは、80% 以下の範囲にすることにより、反応容器 1 の上部におけるシリコンのスケール付着を防止することが容易となるため好ましい。また、上記シリコンの融点以上に加熱する範囲の下限は、上下方向に延在する壁 a の全長に対して、シリコンの生産量を確保するためには、下端部から 20% 以上、好ましくは、30% 以上の範囲である。

本発明のシリコン製造用反応装置において、原料ガス供給管 5 は、反応容器 1 の空間 4 の上部から下部に原料ガスを流通させるためのものであり、原料ガス供給管 5 の原料ガス吹き出し口 6 の位置は、図 1～図 2 に示す通り、壁 a の空間 4 に面する表面をシリコンの融点以上に加熱する領域の最上部、反応部 I の最上部よりも上方に設けることもできるし、図 3 に示す通り、上記反応部 I の最上部の位置と同じか、それよりも下方に設けることもできる。

本発明において、図1～図2に示す通り、原料ガス供給管5の原料吹き出し口6の位置を、壁aの空間4に面する表面をシリコンの融点以上に加熱する領域の最上部、反応部Iの最上部よりも上方に設けた場合には、原料供給管5によって奪われる熱が少なくなって、加熱手段3のエネルギー効率を向上させる  
5 ことができる。この場合、シリコンを溶融・析出させる方法としては、反応部Iにおける壁aの空間4に面する表面をシリコンが析出可能な温度に設定し、一度シリコンを析出させた後、上記表面をシリコンの融点以上に設定し、析出したシリコンを溶融落下させる方法を用いることができる。

上記シリコンを溶融・析出させる方法において、加熱手段3の制御方法としては、壁aの空間4に面する表面を上部、下部の二段、またはそれ以上の複数段に分けて、各段の温度制御を行なうことが好ましい。具体的な加熱手段3の制御方法としては、シリコンの析出反応中に主として使用する第一の加熱手段と、伝熱によって壁aの空間4に面する表面が昇温されてシリコンが析出する部分を加熱する第二の加熱手段の少なくとも二段以上に分割し、それぞれ加熱  
10 出力が調整可能な加熱手段を設けて制御することが好ましい。即ち、第二の加熱手段は、シリコンの析出反応中には出力を低く、あるいはゼロに設定しておき、シリコンを溶融させる場合に出力を上昇させてシリコンを落下させることにより、反応容器1内のシリコンのスケール成長を防止することが可能となる。  
15

また、上記のシリコンを溶融・析出させる方法において、反応容器1内のシリコンのスケール付着物を除去する方法としては、上記の加熱手段3を制御する方法の他に、塩化水素などのエッティング性ガスを間欠的に供給して、スケール付着物を反応除去する方法も採用することができ、またこれらを組み合わせた方法を採用することも可能である。

本発明において、図3に示す通り、原料ガス供給管5の原料吹き出し口6の位置を、反応部Iの最上部と同じ位置、または下方に設けた場合、シリコンを析出・溶融させる方法は、反応部Iにおける壁aの空間4に面する表面をシリコンの融点以上の温度に設定して、シリコン融液を連続的に落下させる方法、または該表面をシリコンが析出可能な温度に設定し、一度シリコンを析出させた後、該表面をシリコンの融点以上に設定し、析出したシリコンを溶融落

下させる方法等を用いることができる。尚、この場合は、後述の通り、上下方向に延在する壁 a と原料ガス供給管 5 の空間において、供給されたシリコン原料が、シリコンが固体状で析出する低温領域となる部分でのシリコンの析出・成長が起こるのを防止するため、該低温領域にシールガスを供給（シールガス C、シールガス供給管 8）することが好ましい。

上記シリコンを溶融・析出させる方法において、加熱手段 3 の制御方法としては、シリコンの析出に関与する壁の表面全てを同一温度に制御しても良いし、該表面を上部、下部の二段、またはそれ以上の複数段に分けて、各段の温度制御を行なうこともできる。また、上記温度制御は、反応容器 1 の加熱手段 10 3 全てを同一のもので行なっても良いし、複数段に各加熱手段を設けて制御することもできる。

本発明のシリコン製造用反応装置において、加熱手段 3 は、壁 a の空間 4 に面する表面をシリコンの融点以上に加熱することができるものであれば、公知の手段が特に制限なく採用される。ここで、シリコンの融点は 1410～1430 °C の範囲にあると考えられている。具体的な加熱手段は、外部からのエネルギーにより壁 a の空間 4 に面する表面を加熱する手段が挙げられ、より具体的には、高周波による加熱方法、電熱線を用いる加熱手段、赤外線を用いる加熱手段等が挙げられる。

これら の方法のうち、高周波を用いる加熱方法は、高周波を放出する加熱コイルの形状をシンプルにしながら、壁 a の空間 4 に面する表面を均質的な温度に加熱することができるため、好適に使用される。

また、本発明のシリコン製造用反応装置において、高周波を加熱手段に用いる場合には、加熱のエネルギー効率を向上させるために、壁 a と加熱手段 3 との間に断熱材を挿入することも可能である。

本発明のシリコン製造用反応装置において、装置の規模に対して、シリコンの析出に関与する壁 a の表面積を有効に広げるためには、上記反応容器 1 の空間が、横断面視で図 6 に示すような環状の形態をとることが好ましい。この場合には、内側に配置された壁 a' の空間 4 に面する表面を十分に加熱するため、図 2、図 6 に示す通り、加熱手段 3' を設けることも可能である。

また、その他の加熱方法として、外側の壁 a を肉厚 10 mm 以下のカーボン繊維強化炭素複合材料を用い、また内側の壁 a' に一般的な等方性のカーボンを用いる態様とすることにより、外側に配置された高周波等の加熱手段 3 のみで、外側の壁 a と内側の壁 a' の空間に面する両表面を同時に加熱することも 5 できる。即ち、外側の壁 a を構成するカーボン繊維強化炭素複合材料は、一般的な等方性カーボンと比較して、強度が高く薄肉化できること、および電気伝導率が低いために、加熱手段 3 から高周波エネルギーを適度に透過させることができ、内側の壁 a' の空間 4 に面する表面に十分な加熱エネルギーを供給することが可能となる。

10 本発明のシリコン製造用反応装置において、上記原料ガス供給管 5 の形状は、特に限定されるものではなく、円筒状のものであってもよいし、その横断面視でスリット形状のものであってもよく、これらのものを反応容器 1 の空間 4 の横断面視における、スリット形状の長さ方向に複数本並列に配置して使用することもできる。中でも、原料ガスを空間 4 内により均一に分散させるため 15 には、原料ガス供給管の形状は、円筒状のものを上記スリット形状の長さ方向に複数本並列に配置させるか、または、原料ガス供給管の横断面視の形状が、反応容器 1 の空間 4 の横断面視の形状と相似であることが好ましい。

また、原料ガス供給管 5 は、該供給管の熱劣化を防止し、後に詳述する原料ガスである各種シラン類が分解するのを防ぐため、該供給管を冷却する冷却手段を備えることが好ましい。冷却手段 7 の具体的な態様は、特に制限されず、図 1 ～図 3 に示すような、原料ガス供給管の内部に水、熱媒油等の冷媒液体を D 1 から供給し、D 2 より排出するようにした流路を設けて冷却する液体ジャケット方式、図示されてはいないが、原料ガス供給管に多重環ノズルを設けることによる空冷ジャケット方式等が挙げられる。

20 原料ガス供給管 5 の冷却温度は、供給管を構成する材質が著しく劣化しない程度に冷却すればよく、一般には、供給する原料ガスの自己分解温度未満に設定してやればよい。

また、原料ガス供給管 5 の材質としては、後述する上下方向に延在する壁 a と同様の材質の他、鉄およびステンレス鋼等も使用することができる。

以下、本発明のシリコン製造用反応装置の実用態様の例を図4の例を用いて説明する。

本発明のシリコン製造用反応装置の他の構造は、公知の構造、例えば、特開2002-29726号公報などに記載された構造が特に制限無く採用される。

具体的には、図4に示すように反応容器1は、排ガスGの排ガス排出管9を接続した密閉容器10中に設けられ、外気と遮断することにより、純度の高いシリコンを得ることができ、さらに排ガスを効率よく回収することができる。また、上記密閉容器10は、下部に冷却室を設けてもよい。この冷却室には、開口部2から落下したシリコン15を回収する室が形成される。また、密閉容器10には上記排ガス排出管9の他、冷却媒体をF<sub>1</sub>からF<sub>2</sub>、F<sub>3</sub>からF<sub>4</sub>に流通させる冷却ジャケット13、該ジャケットにより冷却される冷却空間14を設けてもよい。さらに、下部の冷却室には得られたシリコン15を冷却する冷却ガスHを供給する冷却ガス供給管12を設けることもできる。また、冷却空間14中に仕切り板16を設け、生成したシリコン15を取出口17から取り出す態様にすることもできる。

また、上記の通り、原料ガス吹き出し口6の位置が、壁aの空間4に面する表面をシリコンの融点以上に加熱する領域の最上部と同位置、または下方にある場合には、該壁aと原料ガス供給管5の空間において、供給されたシリコン原料が、シリコンが固体状で析出する低温領域となる部分でのシリコンの析出・成長が起こるのを防止するため、該低温領域にシールガスを供給（シールガスC、シールガス供給管8）することが好ましい。このシールガスは、シリコンの製造に悪影響を与えないガスが好適であり、具体的にはアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや水素が好適であり、排ガスを循環して使用する場合には、特に水素が好適である。また、反応容器1と密閉容器10の空間においても、シリコンの析出を防ぐため、シールガス供給管11から、上記シールガスを供給することが好ましい。

更に、シールガスの効果を高めるために、シリコンをエッティングし得るガス、例えば塩化水素などをシールガスに適宜混合することもより好ましい態様である。

本発明において、反応容器 1 の上下方向に延在する壁 a は、シリコンの融点以上に加熱され、その内部は各種シラン類やシリコン溶融液に接触するため、これらの温度条件や接触物に対して十分に耐える材質を選択することが長期間の安定したシリコンの製造を行う上で望ましい。

かかる材質としては、例えば、グラファイト、熱分解炭素、カーボン纖維強化炭素複合材料等の炭素材料、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ケイ素 ( $Si_3N_4$ )、および窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミ (AlN) 等のセラミックス材料の、単独材料または複合材料が挙げられる。

これら材質のうち、炭素材料を基材とする場合、析出するシリコンの汚染を防ぐために、少なくともシリコン溶融液と接触する部分を熱分解炭素、 $Si_3N_4$ 、SiC を被覆することが好ましい。

本発明のシリコン製造用反応装置において、原料ガス供給管 5 より供給される原料ガスは、公知のシリコン原料ガスとして使用される各種シラン類が挙げられる。具体的には、トリクロロシラン (TCS)、四塩化ケイ素 (STC)、モノシラン、ジクロロシランなどが挙げられる。中でもモノシランやTCS が工業的に高純度のものを大量に入手可能であるために好ましい。また、上記原料ガスは希釀して使用することもでき、この希釀ガスは、上記シリルガスと同様、シリコンの製造に悪影響を与えないガスが好適である。特に未反応の原料ガスを循環して使用する場合には、該希釀ガスは水素が好ましく、原料ガスの希釀する割合は、原料ガスが 1 ~ 30 モル%、好ましくは 3 ~ 20 モル% の割合にすることが好ましい。この希釀ガスを使用する場合は、予め原料ガスを希釀して、上記原料ガス供給管から供給してもよいし、原料ガスとは別に希釀ガスの供給管を設けて供給することもできる。

本発明のシリコン製造用反応装置において、壁 a の空間 4 に面する表面でシリコンを析出・溶融させる温度は、使用する原料ガスの組成や、シリコン溶融・析出方法等により適宜決定してやればよい。中でも高純度の安定したシリコンを得るために、原料ガスに TCS を使用して、上記壁の表面を 1300 °C ~ 1700 °C の温度でシリコンの析出・溶融を行うことが好ましい。本発明のシリコン製造用反応装置において、壁 a の空間 4 に面する表面を 1300 °C

～1700°Cという高温でシリコンの析出・溶融を行うことにより、該壁aによって囲まれた空間4が、横断面視で、スリット形状を成すことの効果が顕著に発揮される。

本発明のシリコン製造用反応装置において、原料ガスを反応させる圧力は、  
5 工業的な生産が可能であり、安定した生産を確保できる範囲であれば、特に制限されるものでなく、常圧から3MPaG、好ましくは常圧～1MPaGである。

本発明のシリコン製造用反応装置において、各種ガスの滞在時間は、一定容量の筒状容器に対して、反応時の温度、圧力等の条件によって適宜調整してや  
10 ればよいが、平均的な滞在時間は0.001～60秒、好ましくは0.01～10秒、更に好ましくは0.05～1秒である。この範囲に設定することにより、十分に経済的な原料ガスの反応率を得ることが可能となる

以下、本発明を詳細に説明するための実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 15 実施例 1

反応容器1は、上下方向に延在する壁aがグラファイト製で、該壁によつて囲まれた空間4が、横断面視で図8に示すような扁平形状を示し、そのSDが0.1m、LDが0.16m、肉厚が15mm、長さが1.0mの直胴状であり、下部に開口部2を有するものを使用した。原料ガス供給管5は、ステンレス製で冷却手段7として通液可能なジャケット構造を有してなり、原料ガス吹き出し口6が10mm×100mmのスリット状のものを使用した。なお、原料ガス供給管5は、原料ガス吹き出し口6の中心と長径方向が、上記空間4の扁平形状のそれらと一致するようにし、原料ガス吹き出し口6の高さは、図3の反応部Iの長さが0.6mになるように、上記反応容器1に設置した。  
20 また、反応部Iにおける壁aの空間4に面する表面をシリコンの融点以上に加熱しうるよう、加熱手段3として、周波数8kHzの高周波を発生する（加熱法）加熱コイルを壁aの上端から0.3m下の位置から下端より更に0.1m下の位置まで反応容器1を取り囲む形で設置した。尚、断熱材として、厚み50mmのカーボン繊維性断熱材を、壁aの上端から0.2m下の位置から下端

より 0.03 m 上の位置まで反応容器 1 と加熱手段 3 を取り囲む形状で設置した。また、密閉容器 10 はステンレス製で内径 1 m、長さ 1.5 m のものを使用した。

原料ガス供給管 5、密閉容器 10 を通水によって冷却し、シールガス供給管 8、シールガス供給管 11 から水素ガスをそれぞれ  $5 \text{ Nm}^3/\text{H}$  で流通させながら、高周波加熱手段 3 により壁 a の空間 4 に面する表面を  $1500^\circ\text{C}$  に加熱した。

原料ガス供給管 5 からトリクロロシランと水素を、それぞれ  $35 \text{ kg}/\text{H}$ 、 $100 \text{ Nm}^3/\text{H}$  の速度で供給したところ、シリコンを約  $1.3 \text{ kg}/\text{H}$  で安定的に得ることができた。このときのトリクロロシランの反応率は約 35 % であった。このとき、微粉状シリコンの発生は少量であり、シリコンの収率も向上した。この結果を表 1 にまとめた。

### 実施例 2

実施例 1において、上下方向に延在する壁 a によって囲まれた空間 4 が、横断面視で SD を 0.04 m、LD を 0.2 m の扁平形状に変更し、原料ガス供給管 5 は、原料ガス吹き出し口 6 を  $10 \text{ mm} \times 170 \text{ mm}$  のスリット状に変更し、これに応じて加熱手段 3 の高周波加熱コイルの形状も、厚み 50 mm の断熱材を介して該反応容器 1 を取り囲む形状に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様の装置を用いながら同様の条件で反応を行った。結果を表 1 にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は極めて少なかった。

### 実施例 3

実施例 2において、上下方向に延在する壁 a に囲まれた空間 4 が横断面視で SD を 0.04 m、LD を 1 m の扁平形状に変更し、またこれに応じて加熱手段 3 の高周波加熱コイルの形状も相応に変更した。さらに原料ガス吹き出し口 6 も  $10 \text{ mm} \times 970 \text{ mm}$  のスリット状に変更した。密閉容器 10 も内面が、横断面視で図 8 に示すような扁平形状とし、その短径が 0.5 m、長径が 3 m となるように変更し、該扁平形状の向きは、上記空間 4 の扁平形状と同じにした。

シールガス供給管 8、シールガス供給管 11 から水素ガスをそれぞれ  $25 \text{ N}$

$\text{m}^3/\text{H}$ で流通させ、原料ガス供給管5からはトリクロロシランと水素を、それぞれ $175\text{ kg}/\text{H}$ 、 $500\text{ Nm}^3/\text{H}$ の速度で供給して反応を行った。結果を表1にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は極めて少なかった。

#### 実施例4

外側の壁aはカーボン繊維強化炭素複合材料製で内径 $0.25\text{ m}$ 、肉厚を $5\text{ mm}$ とし、内側の壁a'は汎用の等方性グラファイト製で内径 $0.2\text{ m}$ 、肉厚を $15\text{ mm}$ のものを使用した。反応容器1は、壁aと壁a'によって囲まれた空間4が、横断面視で図6に示すような円状を示し、そのSDが $0.025\text{ m}$ 、LDが $0.71\text{ m}$ 、長さが $1\text{ m}$ の直胴状であり、下部に開口部2を有するものを使用した。原料ガス供給管5はステンレス製で、冷却手段7として通液可能なジャケット構造を有しながら、反応容器1の上部をすべて覆いかぶせるように配置した。このとき、内側の壁a'の上端は同様の材質で蓋状に閉塞させているため、結果として原料ガス吹き出し口6の位置は、壁aと壁a'の最上端の位置と一致している。また、壁aと壁a'の空間4に面する表面で原料ガスが接触可能な部分を、シリコンの融点以上に加熱しうるよう、加熱手段3としての周波数 $1\text{ kHz}$ の高周波を発生する加熱コイルを壁aの上端から $0.15\text{ m}$ 下の位置から下端よりさらに下に $0.1\text{ m}$ の位置まで外側の壁aを取り囲む形で設置した。なお厚み $50\text{ mm}$ のカーボン繊維性断熱材を外側の壁aの最上端部から下端より $0.03\text{ m}$ 上の位置まで外側の壁aと該加熱コイルの間、および内側の壁a'の閉塞させている上端部蓋のさらに上部に設置した。また、密閉容器10はステンレス製で内径 $1\text{ m}$ 、長さ $1.5\text{ m}$ のものを使用した。

原料ガス供給管5、密閉容器10を通水によって冷却し、高周波加熱手段3により壁aおよび壁a'の空間4に面する両表面の温度が $1300\sim1400\text{ }^\circ\text{C}$ になるように加熱した。

原料ガス供給管5からトリクロロシランと水素を、それぞれ $175\text{ kg}/\text{H}$ 、 $500\text{ Nm}^3/\text{H}$ の速度で供給して反応を行った。このとき、2時間原料ガスを上記供給量で供給し、その後15分間原料ガス供給量を $1/3$ に絞る操作を繰り返すと、ガス供給量を絞った際にシリコンが溶融して落下した。結果

を表1にまとめた。このとき、微粉状のシリコンの発生は極めて少なかった。

#### 比較例1

上下方向に延在する壁aによって囲まれた空間4が、横断面視で内径0.15mの円状を示し、反応部Iの長さを0.6mとし、原料ガス吹き出し口も540mmの円状とした。またこれに応じて加熱手段3としての高周波加熱コイルの形状も厚み50mmの断熱材を介して該反応容器を取り囲む形状に変更した。上記以外は、実施例1と同様の装置を用いながら同様の条件で反応を行った。結果を表1にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は、やや多く見られた。

#### 10 比較例2

上下方向に延在する壁aによって囲まれた空間4が、横断面視で内径0.23mの円状を示し、反応部Iの長さを0.6mとし、原料ガス吹き出し口も60mmの円状とした。またこれに応じて加熱手段3としての高周波加熱コイルの形状も厚み50mmの断熱材を介して該反応容器を取り囲む形状に変更した。上15記以外は、実施例3と同様の装置を用いながら同様の条件で反応を行った。結果を表1にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は、やや多く見られた。

表1

	SD [m]	LD [m]	LD/ SD	反応部 Iの長 さ [m]	反応表 面積* [m <sup>2</sup> ]	反応 容積** [m <sup>3</sup> ]	ガス合計の 供給量*** [Nm <sup>3</sup> /H]	ガス滞 在時 間 [S]	TCS 反 応率 [%]	シリコンの 収率 **** [mol%]	シリコン 生産量 [kg/H]
実施 例1	0.10	0.16	1.6	0.6	0.26	0.008	106	0.28	35	51	0.9
実施 例2	0.04	0.2	5	0.6	0.27	0.005	106	0.16	55	52	2.1
実施 例3	0.04	1.00	25	0.6	1.23	0.024	529	0.16	53	53	10
実施 例4	0.025	0.71	28.4	0.85	1.20	0.015	529	0.10	45	60	9.8
比較 例1	0.15	0.15	1	0.6	0.28	0.011	106	0.36	22	48	0.8
比較 例2	0.23	0.23	1	0.6	0.43	0.025	529	0.17	20	48	0.7

\* : 反応部Iの長さにおける上下方向に延在する壁の内面の表面積

20 \*\* : 反応部Iの長さにおける上下方向に延在する壁によって囲まれた空間の容積

\* \* \* : T C S と水素の合計の供給量

\* \* \* \* : 反応した T C S のうち、シリコンへ転化した割合

表 1 に示す通り、実施例 1、2 と比較例 1 を比較すると、反応容器において、シリコンの生成に関する部分の表面積が同程度の場合には、実施例 1、2 は、原料ガスの滞在時間が短いにもかかわらず、原料ガスの反応率がよく、加えて好ましくない微粉の発生量も低減でき、シリコンの収率がよいことがわかる。

また、実施例 3 と比較例 2 を比較すると、反応容器において、容積が同程度であって、ガスの滞留時間を同程度にした場合でも、実施例 3 は、原料ガスの反応率がよく、シリコンの生産量を大幅に向上させることができた。

本発明のシリコン製造用反応装置を用いると、反応容器をスケールアップした場合においても、原料ガスの高い反応率を維持し、シリコンの生産量をきわめて効率よく増大することができた。

15

#### 発明の効果

以上の説明より理解されるように、本発明のシリコン製造用反応装置は、シリコンを長期間連続して製造する反応装置をスケールアップする場合において、原料ガスの反応率を高めることができ、かつ、副生成物の生成を抑制することによって、シリコンの収率を高く維持し、生産効率を大幅に向上させた。更に、上下方向に延在する壁によって囲まれた空間の両端部での輻射熱損失を効果的に防止できた。

## 請求の範囲

1. 上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した反応容器と、該壁の下端部を含む少なくとも一部分の上記空間に面する表面をシリコンの融点以上に加熱することが可能な加熱手段とを有し、上記反応容器の空間の上部より下部に向けてシリコン析出用原料ガスを流通させるようにしたシリコン製造用反応装置において、上記反応容器の空間が、横断面視でスリット形状を成していることを特徴とするシリコン製造用反応装置。
- 10 2. 上記スリット形状の幅 (S D) に対する長さ (L D) の比 (L D / S D) が 1. 5 以上である請求項 1 記載のシリコン製造用反応装置。
- 15 3. 上記スリット形状の幅 (S D) が 0. 1 m 以下である請求項 1 又は 2 記載のシリコン製造用反応装置。
4. 上記上下方向に延在する壁が、高周波により加熱することが可能な材質よりなり、該上下方向に延在する壁の周囲に高周波発生用コイルを設けて加熱することを可能とした請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のシリコン製造用反応装置。

20

図 1

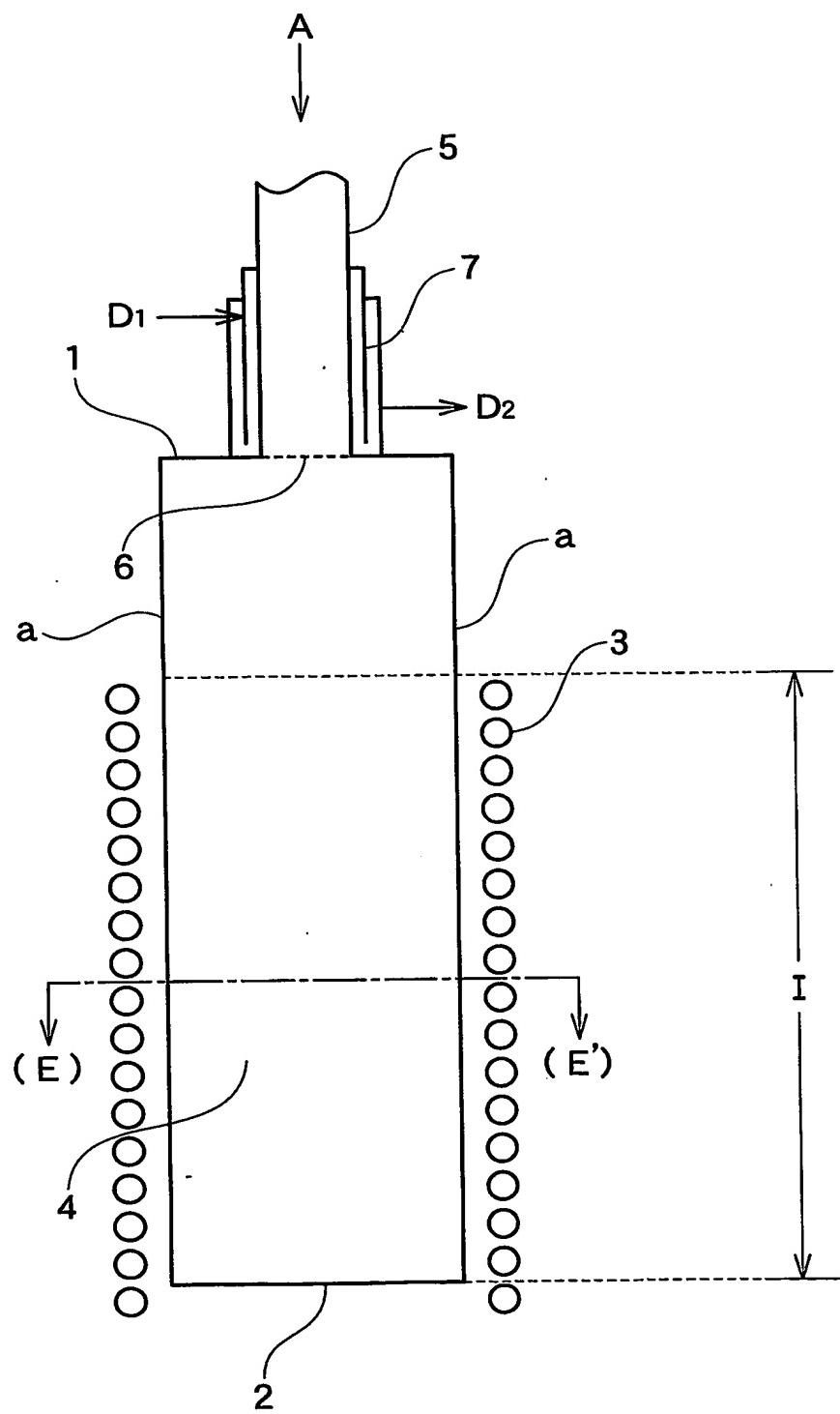


図 2

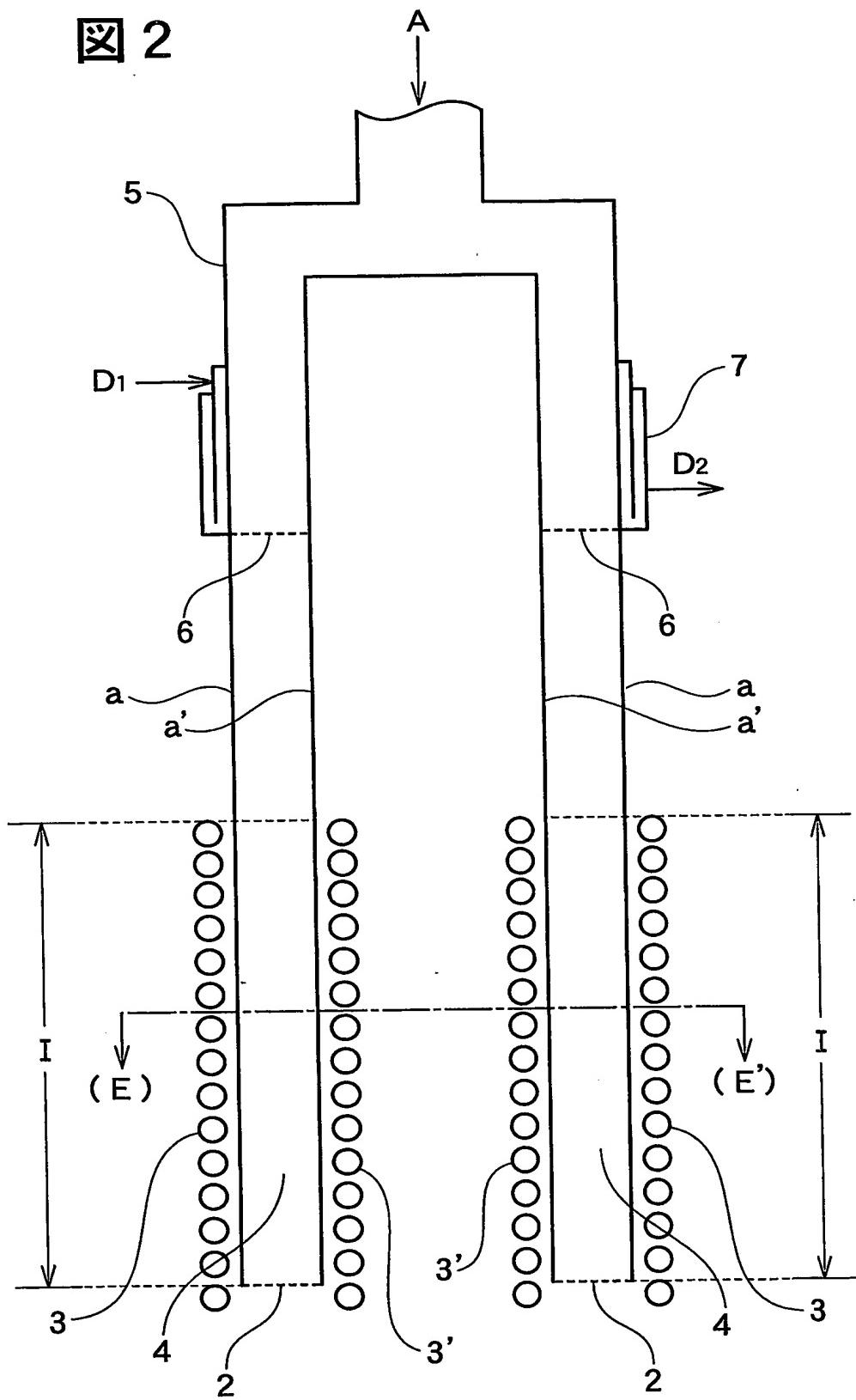


図 3

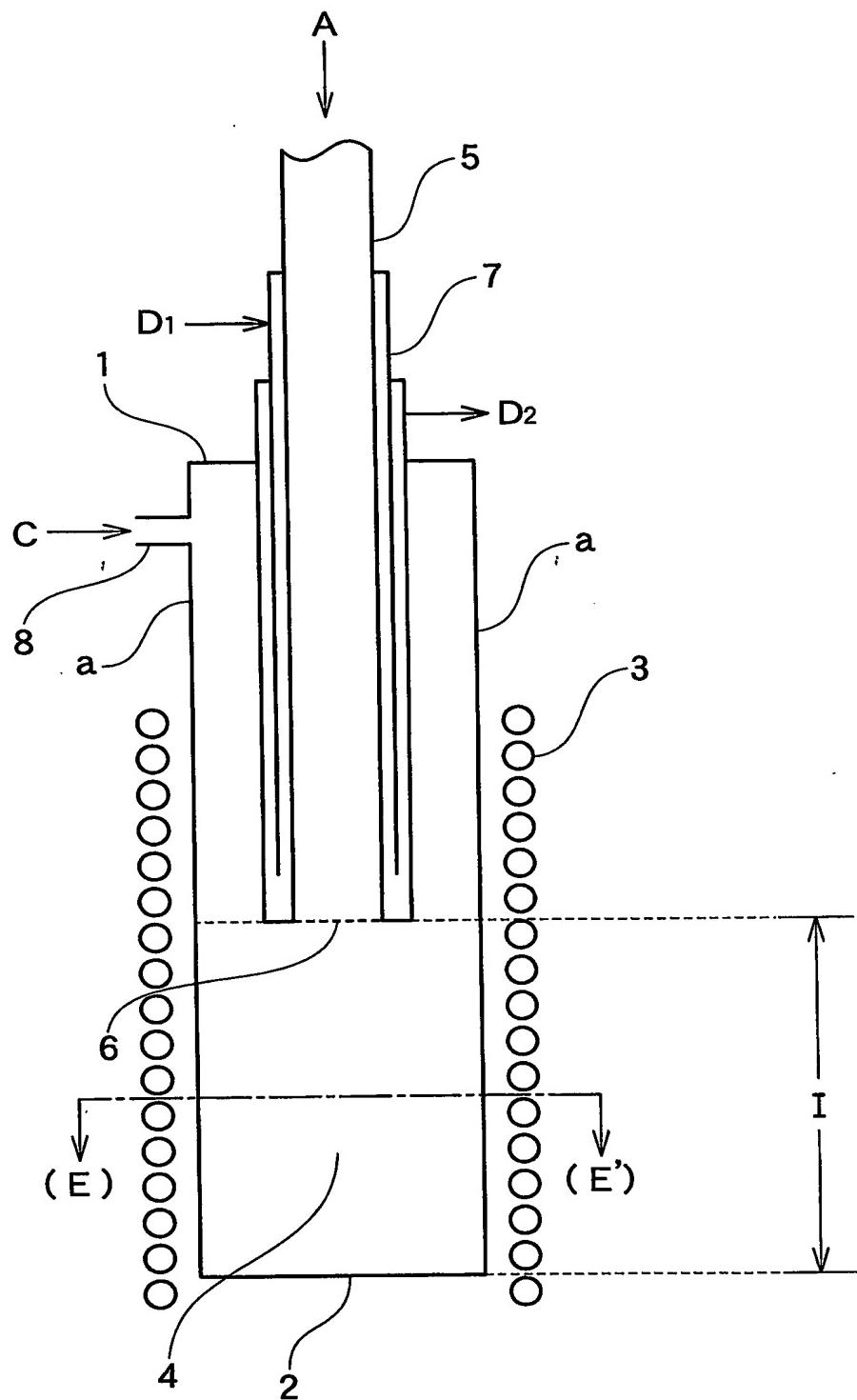


図 4

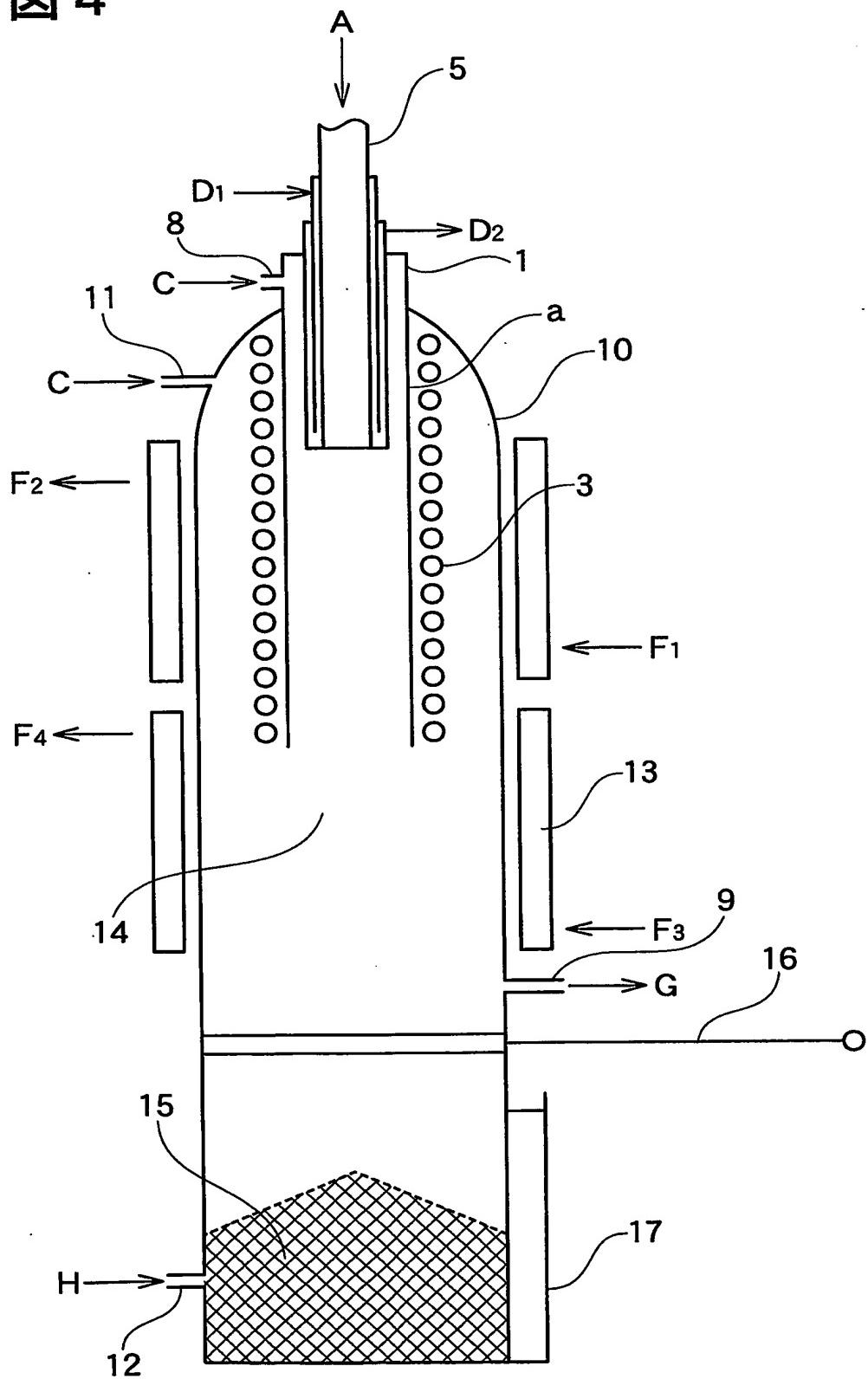


図 5

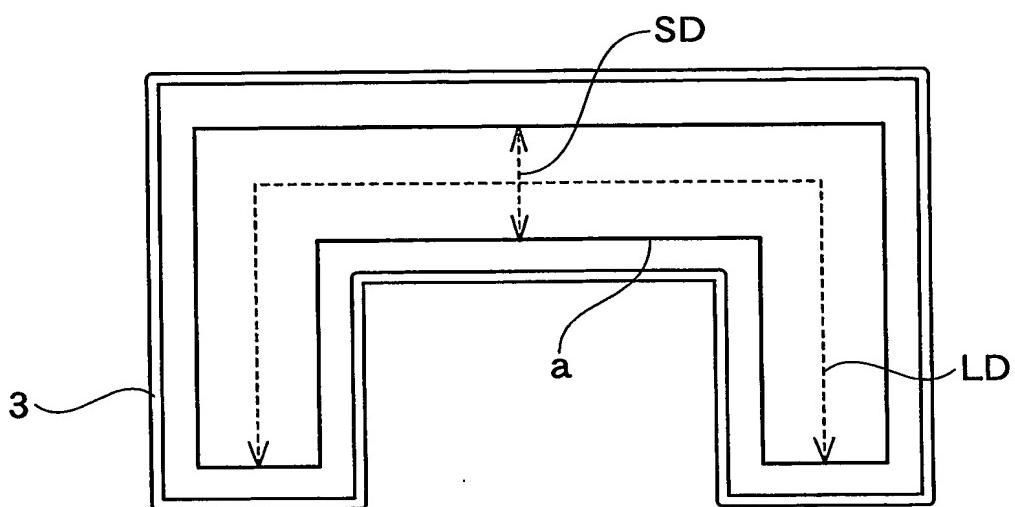


図 6

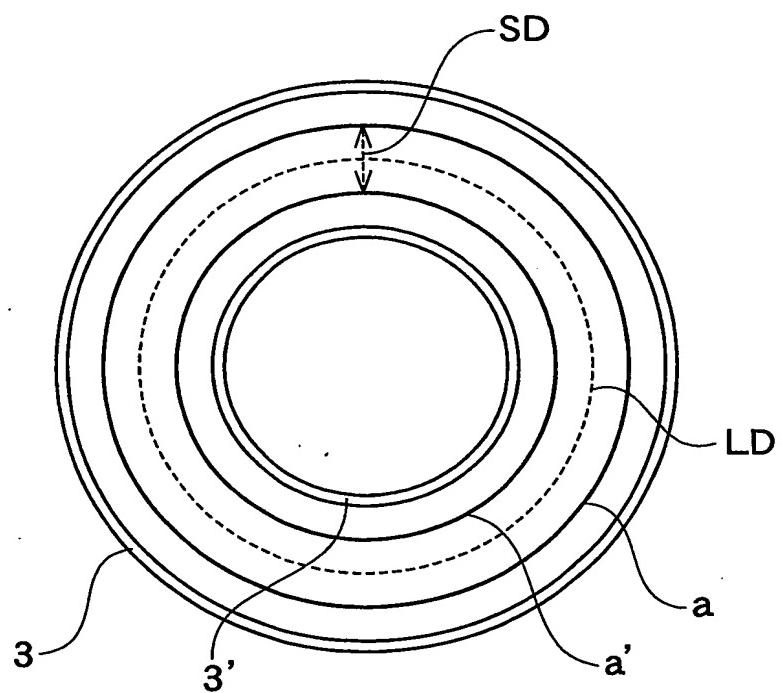


図 7

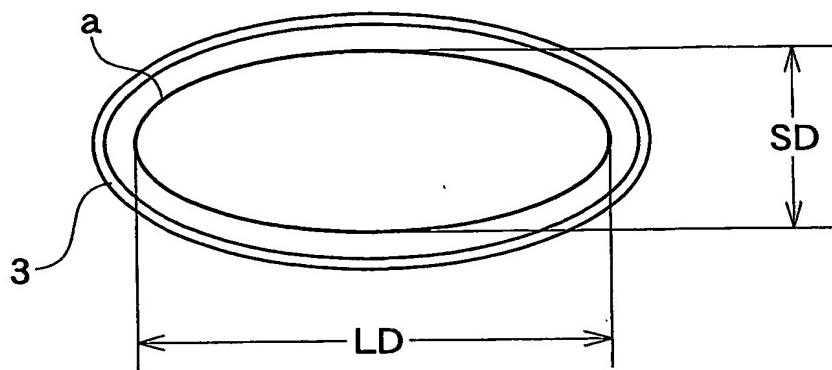


図 8

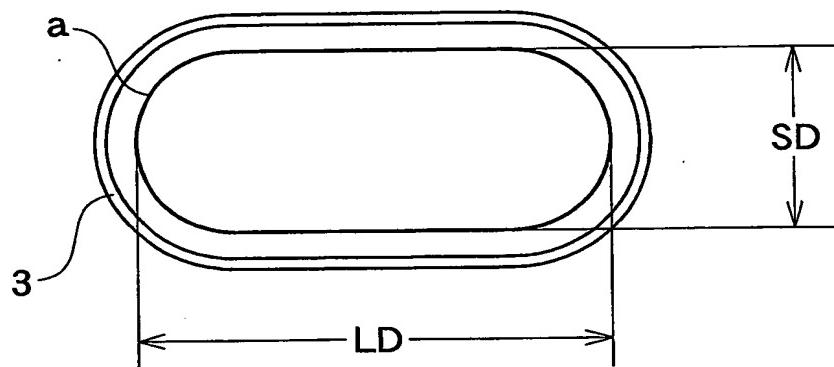
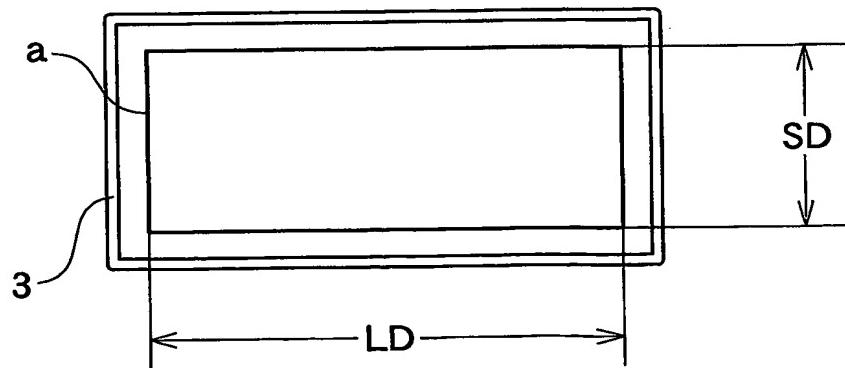


図 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07657

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-29726 A (Tokuyama Corp.), 29 January, 2002 (29.01.02), Claims & WO 01/85613 A1 & AU 5667001 A	1-4
A	US 4176166 A (Justice N. CARMAN), 27 November, 1979 (27.11.79), Claims & JP 56-63813 A Claims & DE 2938670 A1 & GB 2059405 A & FR 2465684 A1	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
03 September, 2003 (03.09.03)

Date of mailing of the international search report  
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/07657

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-121109 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 July, 1984 (13.07.84), Claims (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 7 C01B 33/035

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 7 C01B 33/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-29726 A (株式会社トクヤマ), 2002. 01. 29, 特許請求の範囲 参照 & WO 01/85613 A1 & AU 5667001 A	1-4
A	US 4176166 A (Justice N. CARMAN) 1979. 11. 27, 特許請求の範囲 & JP P 56-63813 A 特許請求の範囲 & DE 2938670 A1 & GB 2059405 A & FR 2465684 A1	1-4
A	JP 59-121109 A (電気化学工業株式会社), 1984. 07. 13, 特許請求の 範囲参照 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

03. 09. 03

## 国際調査報告の発送日

16.09.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

増山 淳子

4G 9830



電話番号 03-3581-1101 内線 3416